

Verwendung von Biozide enthaltenden, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen in mineralischen Baustoffmassen

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Biozide enthaltenden, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen in mineralischen Baustoffmassen.

10

Bei mineralischen Baustoffmassen, beispielsweise kalk- oder zementgebundenen Baustoffen, wie Putzen, Spachtelmassen und Bauklebern besteht die Notwendigkeit diese vor Witterungseinflüssen und mikrobiologischem Befall durch Mikroorganismen, Pilze und Algen zu schützen. Besonders unter feuchten Witterungsbedingungen werden Fassaden regelmäßig nach wenigen Jahren durch Algen- und Pilzbewuchs geschädigt, wenn diese nicht durch entsprechende Maßnahmen geschützt sind. In der Praxis behilft man sich durch Verwendung von Fungiziden und/oder Algiziden, die den Baustoffen im Trockenmörtelwerk oder vor Ort an der Baustelle in hohen Wirkstoffkonzentrationen zugesetzt werden (Filmkonservierung). Nachteilig ist dabei, dass diese Wirkstoffe bei dem in wässrigen Baustoffmassen vorliegenden stark basischen Milieu rasch abgebaut werden, und daher entsprechend hohe Mengen eingesetzt werden müssen bzw. die Wirksamkeit im Lauf der Zeit stark abnimmt.

20

25

30

Bei der Verwendung von Kunststoffdispersionen ist die Topfkonservierung schon lange Stand der Technik, um das wässrige Produkt vor mikrobiologischem Befall zu schützen. Hierzu werden in erster Linie biozid wirkende Verbindungen eingesetzt.

35

In Wasser redispergierbare Pulver auf der Basis von Homo- oder Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren werden im Baubereich als Bindemittel, beispielsweise in Kombination mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zement, eingesetzt. Beispielsweise dienen diese in Bauklebern, Putzen, Mörteln und Farben der Verbesserung der mechanischen Festigkeit und der Haftung. Bisher wird bei der Herstellung und Verwen-

dung von Redispersionspulvern auf den Einsatz mikrobiologisch aktiver Zusätze verzichtet, da diese Systeme im trockenen Zustand nicht zu Befall neigen. Die dem Stand der Technik entsprechenden Redispersionspulver leisten daher keinen Beitrag zum Schutz von Fassadenbeschichtungen gegen mikrobiologischen Befall und Befall durch Algen und Pilze.

Aus der EP-A 862856 ist bekannt Pflanzenschutzmittel, wie Pestizide, in Kombination mit redispergierbarem Polymerpulver zur retardierten Freisetzung der Wirkstoffkomponente einzusetzen. In der WO-A 00/05275 werden redispergierbare Polymerpulver als inerte Trägersubstanzen für Aktivkomponenten beschrieben, beispielsweise für Pflanzenschutzmittel und Medikamente. Aus der WP10105 sind Beschichtungsmittel bekannt, welche Fungizide in mit Cyclodextrin komplexierter Form enthalten.

Es bestand daher die Aufgabe, ein redispergierbares Dispersionspulver für Baustoffmassen zur Verfügung zu stellen, welches sich beim Einsatz zur Vergütung von Außenbeschichtungen zusätzlich wirksam erweist gegen Befall durch Mikroorganismen, Algen und Pilze.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Biozide enthaltenden, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen in mineralischen Baustoffmassen, wobei die in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen auf Basis eines filmbildenden Polymerisats 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines biozid wirkenden Additivs enthalten.

Als Biozide, beziehungsweise biozid wirkende Additive, sind im Rahmen dieser Erfindung Bakterizide, Fungizide und Algizide zu verstehen.

Geeignete Biozide sind im Handel erhältlich. Gegen den Befall von Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen werden üblicherweise Wirkstoffe aus der Konservierungsmittelklasse der Isothiazoline und Benzimidazole eingesetzt. Beispiele hierfür sind N-Octylisothiazolinon, Di-Chlor-N-Octylisothiazolinon, Chlor-

methylothiazolinon, Methylothiazolinon, Benzisothiazolinon. Des weiteren geeignet als Biozide sind Benzimidazol-Derivate, z.B. 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol, 2,4-Diamino-6-methylthio-1,3,5-triazin-Derivate, o-Phenylphenol, substituierte Harnstoffe und Phenylharnstoffe, Phthalimid-Derivate, z.B. N-(Trichlormethylthio)-phthalimid, Iodcarbamate, Pyrethroide, Chloracetamid, Natriumborat, Methyloisopropylphenol, Bariummetaborat, Dithiocarbamate.

10 Der Wirkstoffgehalt wird in Abhängigkeit der Wirksamkeit und der zu lösenden Problemstellung eingestellt. Im allgemeinen wird ein Gehalt von 0.001 bis 0.5 Gew.-%, bevorzugt 0.001 bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.001 bis 0.1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in Wasser redispersierbaren
15 Polymerpulver-Zusammensetzung, verwendet.

Geeignete filmbildende Polymerisate sind solche auf der Basis von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene und Vinylhalogenide und gegebenenfalls weiteren damit
20 copolymerisierbaren Monomeren.

Geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

30

Geeignete Monomeren aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders
35

bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Als Vinylaromaten bevorzugt sind Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol. Bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid. Die bevorzugten Olefine sind Ethylen, Propylen und die bevorzugten Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.

Gegebenenfalls können noch 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Bevorzugt werden 0.5 bis 2.5 Gew.-% Hilfsmonomere eingesetzt. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamat. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykoether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie

Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, daß im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von $\leq 40^\circ\text{C}$, vorzugsweise -10°C bis $+25^\circ\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Bevorzugt werden Homo- oder Mischpolymerisate, welche ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, Vinylchlorid, Ethylen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol enthalten. Besonders bevorzugt werden Mischpolymerisate mit Vinylacetat und Ethylen; mit Vinylacetat, Ethylen und einem Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen; mit n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat und/oder Methylmethacrylat; mit Styrol und einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; mit Vinylacetat und einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; mit 1,3-Butadien und Styrol und/oder Methylmethacrylat sowie gegebenenfalls weiteren Acrylsäureestern; wobei die genannten Gemische gegebenenfalls noch ein oder mehrere der obengenannten Hilfsmonomere enthalten können.

Am meisten bevorzugt werden Polymerisate der obengenannten Zusammensetzungen, welche noch 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, Monomereinheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile wie Acrylamid und Acrylnitril; Monoester der Fumarsäure und Maleinsäure, sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.

Die Herstellung der filmbildenden Polymerisate erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren, vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C beträgt, und bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden kann. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriumsulfit, Natriumhydroxymethansulfinat und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd. Vorzugsweise werden keine regelnden Substanzen verwendet.

Geeignete Schutzkolloide sind teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polyvinylacetale; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole. Besonders bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol% und einer Höpplerviskosität in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Geeignete Emulgatoren, die in 0.5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt werden können sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobbernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen,

oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

5 Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiiertter Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten
10 Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden. Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

15 Zur Herstellung der Biozide enthaltenden, in Wasser redispersierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen werden die Biozide den wässrigen Dispersionen in der angegebenen Menge zuge-
mischt, und die Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise
20 se mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Be-
25 reich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von
30 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Das heißt die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt werden 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Polymeranteil eingesetzt.

35 Geeignete Verdüsungshilfen sind beispielsweise die bereits genannten Schutzkolloide. Bevorzugt werden keine weiteren

Schutzkolloide als Polyvinylalkohole als Verdüsungshilfe eingesetzt.

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Zur hydrophoben Ausrüstung können vor der Trocknung der Dispersionen diesen noch ein oder mehrere Hydrophobierungsmittel aus der Gruppe umfassend Fettsäuren und Fettsäurederivate sowie Organosiliciumverbindungen zugegeben werden. Dazu geeignete Verbindungen sind beispielsweise in der DE-A 10323205 aufgezählt.

Die Viskosität der zu verdüsenden Speise wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, dass ein Wert von < 500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 250 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu verdüsenden Dispersion beträgt > 35 %, bevorzugt > 40 %.

Alternativ hierzu können die Biozide, sofern diese in fester Form vorliegen, der getrockneten Polymerdispersion auch nachträglich als Pulver zugemischt werden.

Diese mit Bioziden ausgerüsteten Dispersionspulver können in vielfältigen mineralischen Baustoffmassen eingesetzt werden. Beispielsweise in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement) oder Wasserglas, oder in Gips-haltigen Massen. In Kalk-haltigen Massen, oder zementfreien

und Kunststoff-gebundenen Massen. Vorzugsweise für die Herstellung von Bauklebern, insbesondere Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, sowie in Putzen, Spachtelmassen, Fussbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlüssen, Fugenmörtel und Farben, und auch für Dichtungsmembranen im Tunnelbau und Untertagebau.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz dieser Redispersionspulver bei der Vergütung von Beschichtungen im Außenbereich, die sich auf diesem Weg mit deutlich geringeren Wirkstoffgehalten als bisher verwendet gegen mikrobiologischen Befall schützen lassen. Die vorliegenden Ergebnisse deuten daraufhin, dass sich die Einsatzmenge an Biozid um einen Faktor 10 und mehr reduzieren lässt, mit entsprechenden ökonomischen, ökologischen und arbeitssicherheitsrelevanten Vorteilen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

Eine polyvinylalkoholstabilisierte Dispersion eines Copolymeren aus Vinylacetat, Vinylversat (Veoval0) und Ethylen mit einer Glasübergangstemperatur von 5°C, wird mit 10 Teilen (fest/fest) eines Polyvinylalkoholes mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas versetzt und auf einen Festgehalt von 35 % eingestellt. Zu dieser Dispersion wird ein Menge N-Octylisothiazolinon (in Form von Acticide OTW) entsprechend einem Wirkstoffgehalt von 750 ppm auf Pulver zugegeben und die Dispersion sprühgetrocknet.

Beispiel 2:

Eine polyvinylalkoholstabilisierte Dispersion eines Copolymeren aus Vinylacetat, Vinylversat (Veoval0) und Ethylen mit einer Glasübergangstemperatur von 5°C, wird mit 10 Teilen (fest/fest) eines Polyvinylalkoholes mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas versetzt und auf einen Festgehalt von 35 % eingestellt. Zu

dieser Dispersion wird eine Menge N-Octylisothiazolinon (in Form von Parmetol DF18) entsprechend einem Wirkstoffgehalt von 350 ppm auf Pulver zugegeben und die Dispersion sprühgetrocknet.

5

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde analog der Beispiele 1 und 2 vorgegangen, jedoch ohne Biozidzugabe.

10 Anwendungstechnische Prüfung:

Mit Hilfe der Dispersionspulver aus den Beispielen 1 und 2 sowie dem Vergleichsbeispiel 3 wurde ein Putzbeschichtung gemäß Tabelle 1 formuliert und an einer Außenfassade aufgetragen.

15

Tabelle 1:

70.0	Gew.Teile	Dyckerhoff Weißzement
456.3	Gew.Teile	Kreide (Calcit 500)
282.5	Gew.Teile	Kreide (Calcit 0.5-1.0)
67.5	Gew.Teile	Kalkhydrat
70.0	Gew.Teile	Kreide (Omya BL)
14.5	Gew.Teile	Titandioxid (Kronis 2959)
4.4	Gew.Teile	Faser (Arbocel BC 1000)
1.7	Gew.Teile	Mineralischer Verdicker (Lanco Thix P12)
1.6	Gew.Teile	Methylcellulose (Tyolose MH 10001 P4)
30.0	Gew.Teile	Dispersionspulver
25.0	Gew.Teile	Wasser auf 100 Gew.Teile Trockenmischung

Vergleichsbeispiel 4:

20

Das biozidfreie Pulver aus Vergleichsbeispiel 3 wurde in der Formulierung eingesetzt und 225 ppm N-Octylisothiazolinon (Acticide OTW) über das Anmachwasser zur Putzbeschichtungsformulierung zugegeben.

Prüfung des Fassadenbewuchses:

Mit den Putzformulierungen, welche in der angegebenen Weise mit Pulvern gemäß der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele 3 und 4 modifiziert wurden, sind Polystyrol-schaumplatten, die mit einem zementären Armierungsmörtel versehen waren, beschichtet worden, und über 11 Monate im Freien bewittert worden. Das Bewuchsverhalten wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert und qualitativ mit folgender Skala bewertet:

0 = kein Bewuchs, + = geringer Bewuchs, ++ = mittlerer Bewuchs, +++ = starker Bewuchs.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Beispiel	3 Monate	6 Monate	9 Monate	12 Monate
Beispiel 1	0	0	0	0
Beispiel 2	0	0	0	0
Vgl.bsp. 3	0	+	++	+++
Vgl.bsp. 4	0	0	+	+

Die Beispiele zeigen die hervorragende Wirkung beim erfindungsgemäßen Vorgehen. Ungeschützte Systeme (Vergleichsbeispiele 3) zeigen relativ früh bereits starken Bewuchs. Auch durch direkten Zusatz von hohen Wirkstoffmengen (Vergleichsbeispiel 4) lässt sich der Bewuchs nicht vollständig unterdrücken. Die erfindungsgemäßen Beispiele hingegen zeigen, dass trotz erheblich geringerer Wirkstoffkonzentration (Bsp. 1 = 22.5 ppm, Bsp. 2 = 10.5 ppm, Bsp. 4 = 225 ppm Biozidanteil, jeweils bezogen auf Formulierung) ein sicherer Schutz gewährleistet ist.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Biozide enthaltenden, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen in mineralischen Baustoffmassen, wobei die in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen auf Basis eines filmbildenden Polymerisats 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines biozid wirkenden Additivs enthalten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Biozide Fungizide eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Biozide Verbindungen aus der Gruppe der Isothiazolinone und Benzisothiazolinone eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Biozid N-Octylisothiazolinon eingesetzt wird.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Biozide in einer Menge von 0.001 bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzung, eingesetzt werden.
6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als filmbildendes Polymer eines auf der Basis von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene und Vinylhalogenide und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt wird.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als filmbildendes Polymer eines aus der Gruppe umfassend Mischpolymerisate mit Vinylacetat und Ethylen, Mischpolymerisate mit Vinylacetat, Ethylen und einem Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, Mischpolymerisate mit Styrol und einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propy-

lacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt wird.

- 5 8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen dadurch erhalten wird, dass das Biozid den wässrigen Polymerdispersionen vor der Trocknung zuge- mischt wird, oder erst nach der Trocknung zugegeben wird.
- 10 9. Verwendung nach Anspruch 1 bis 8 in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen oder Wasserglas, oder in Gips-haltigen Massen, oder in Kalk-haltigen Massen, oder in zementfreien und oder in Kunststoff- gebundenen Massen.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 9 für die Herstellung von Bauklebern, insbesondere Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, sowie in Putzen, Spachtelmassen, Fussbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und
- 20 Farben, und für Dichtungsmembranen im Tunnelbau und Untertagebau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/24 C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/011187 A1 (FITZGERALD FERGUS RUPERT) 31 January 2002 (2002-01-31) claim 16	1,7-10
Y	paragraph '0013!	2
Y	US 4 743 475 A (NEGRI ET AL) 10 May 1988 (1988-05-10) claim 1	2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

12 May 2005

Date of mailing of the International search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002011187 A1	31-01-2002	AU 2569000 A EP 1165701 A1 GB 2362890 A , B WO 0047682 A1 IE 20000085 A1 IE 20000543 A2 JP 2002541266 T US 2004259995 A1	29-08-2000 02-01-2002 05-12-2001 17-08-2000 20-09-2000 24-01-2001 03-12-2002 23-12-2004
US 4743475 A	10-05-1988	CA 1330128 C US 4820754 A	07-06-1994 11-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014044

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/24 C09D5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/011187 A1 (FITZGERALD FERGUS RUPERT) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Anspruch 16	1,7-10
Y	Absatz '0013!	2
Y	US 4 743 475 A (NEGRI ET AL) 10. Mai 1988 (1988-05-10) Anspruch 1	2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002011187 A1	31-01-2002	AU 2569000 A	29-08-2000
		EP 1165701 A1	02-01-2002
		GB 2362890 A ,B	05-12-2001
		WO 0047682 A1	17-08-2000
		IE 20000085 A1	20-09-2000
		IE 20000543 A2	24-01-2001
		JP 2002541266 T	03-12-2002
		US 2004259995 A1	23-12-2004
US 4743475 A	10-05-1988	CA 1330128 C	07-06-1994
		US 4820754 A	11-04-1989